

Oppervlakte-eigenschappen van gerecycleerd aluminium: een stand van zaken

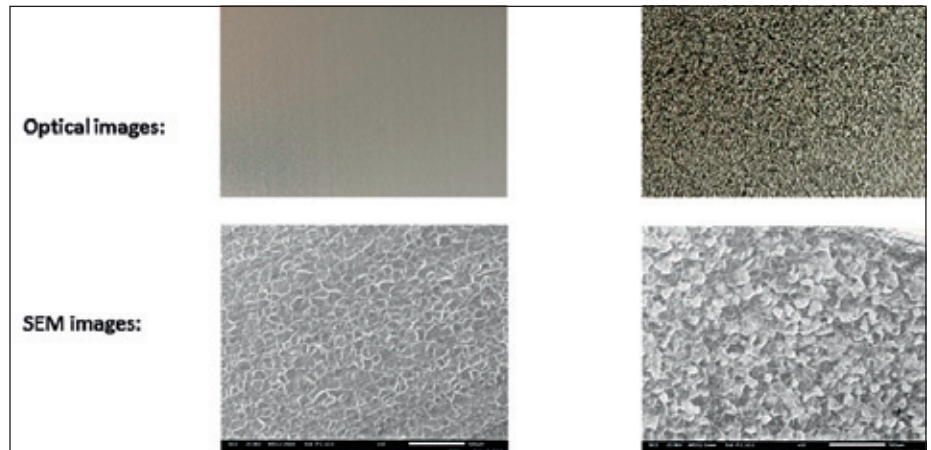
i SURF-VUB
Iris De Graeve

Naast licht gewicht, specifieke sterkte en corrosieweerstand, is de recycleerbaarheid van aluminium een echte opportuniteit dankzij het lage smeltpunt. Recyclage van aluminium kost ook maar 5 procent van de nodige energie om primair aluminium te maken, waardoor recyclage uiteraard een belangrijk aandachtspunt is om gebruikt aluminium niet verloren te laten gaan. Het past perfect in de strijd richting een duurzamere wereld – recyclage, minder afval, minder energieverbruik, lagere CO₂ voetafdruk enzovoort- en de huidige generatie jongeren die binnen afzienbare tijd de consumenten van de toekomst zullen worden, gaan kiezen voor duurzame materialen.

In het verleden werd recyclage gezien als metalen hersmelten en inzetten in producten van minder veeleisende legeringskwaliteit, bijvoorbeeld van gewalste of extrusieproducten naar gietproducten. Dit is echter een verlies aan kostbare materie, want het vervaardigen van hoogwaardige legeringen vergt heel veel technologie, en met geoptimaliseerde sortering van schroot en toegewijde procesvoering, kunnen die legeringen opnieuw evenwaardig ingezet worden. Mooi verhaal, zou je denken, en iedereen wilt wel dit verhaal vertellen en horen, maar er echt mee instappen vergt inspanningen van de spelers op de markt. De consument zal echter voor hen beslissen, dus de markt moet voorbereid zijn.

Op vlak van mechanische eigenschappen zoals sterkte en vervormbaarheid stelt men al lang vast dat gerecycleerd aluminium niet moet onderdoen voor primair. Echter, waar de ervaring uit het verleden en de blijvende perceptie minder positief zijn, is op vlak van oppervlakte-eigenschappen zoals uitzicht en kleur na etsen en anodisatie, evenals de vrees voor een verhoogde gevoeligheid aan corrosie, met filiforme corrosie van gepoedercoate profielen als kritisch pijnpunt.

Ons onderzoek aan VUB op deze topic is



Figuur 1: bijschrift: *Figuur 1: Optische foto's (boven) en SEM-beelden (onder) van 6060 legeringen met (links) minder dan 0.03 wt% Zn en (rechts) met meer dan 0.03 wt% Zn (0.06 wt% in dit specifieke voorbeeld; legering speciaal gemaakt voor dit onderzoeksproject)*

al meerdere jaren zeer actief en nieuwe inzichten hebben al verregaande – positieve – gevolgen richting de toekomst van hoogwaardige gerecycleerde aluminium producten. Twee highlights wil ik hier even ter illustratie toelichten.

HIGHLIGHT 1: UITZICHT NA BEITSEN

Het onderzoek aan SURF-VUB op deze topic startte met een zeer concrete, maar bijzonder moeilijke problematiek: in de toenmalige (ondertussen 8 jaar geleden) gerecycleerde 6060 extrusielegeringen bleek dat als het gewichtspercentage aan zink door recyclage verhoogde van 0.01 (typisch voor primaire samenstelling) naar 0.03 wt% of meer, dan veranderde het uitzicht na alkalisch beitsen en zure desmutting: in plaats van een mat oppervlak, kreeg het aluminium een grofkorrelig uitzicht, ook wel 'spangling' genoemd. In figuur 1 wordt dit getoond op optische beelden (boven) en scanning elektronenmicroscopie (SEM) beelden.

Hier is zichtbaar dat het alkalische beitsmechanisme veranderde van 'korrelgrens-aantasting' naar 'preferentiële korrelaantasting'. Bij het eerste mechanisme zijn de korrelgrenzen meer aangetast dan de

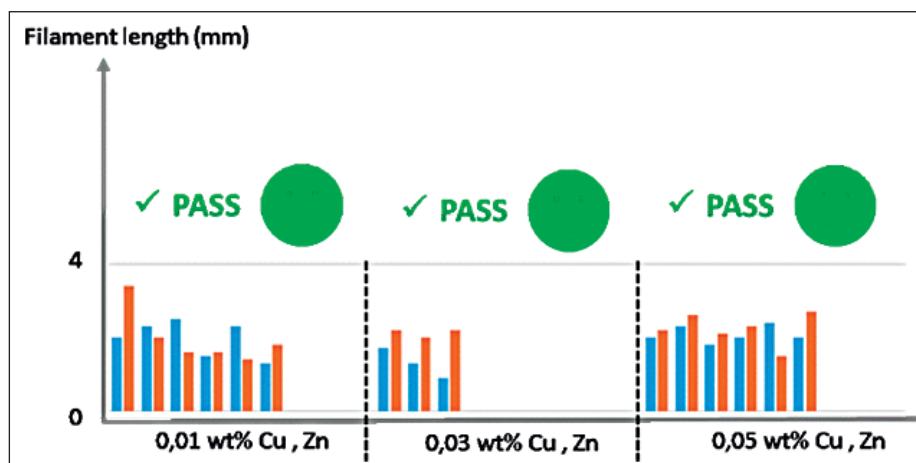
bulk van de korrels, wat resulteert in een uniform mat optisch uitzicht. Dit mechanisme suggereert dat in dit geval het elektrochemische potentiaalverschil tussen de korrelgrenzen en de korrels dominant is, en zorgt voor microgalvanische corrosie tussen korrelgrens en korrel. Bij preferentiële korrelaantasting zijn bepaalde korrels meer geëtsd dan naburige, met het optische effect van spangling tot gevolg. In dit mechanisme zijn de potentiaalverschillen tussen naburige korrels dominant en groter dan tussen korrels en korrelgrenzen, waardoor de galvanische koppeling tussen verschillend georiënteerde korrels [ref1] leidt tot preferentiële korrelaantasting van de minste nobele korrels eerst.

“Haal zink uit de legering”, zou een logisch antwoord zijn op deze problematiek! Maar dit is echter niet haalbaar op een economische manier want zink kan in aluminium (als je zuiver aluminium als referentie neemt) oplossen tot aan een gewichtspercentage van 2 wt% en mits we hier over gehalten grootteorde 0.03 wt% spreken, vind je dat zink niet gemakkelijk terug en krijg je het er ook niet eenvoudig uit. Het is dus echt opmerkelijk dat gaan van 0.01 naar 0.03 wt% - wat nog steeds een enorm laag gehalte is! - zo'n impact kan hebben op bepaalde eigenschappen.

Nu bleek dat in de type 6060 legeringen waarin ook wat koper was aangerijkt door recyclage of bewuste toevoeging als legeringselement, het probleem zich veel minder snel of helemaal niet manifesteerde. Onderzoek wees uit dat in die legeringen zink samen met het koper in legeringsprecipitaten aan de korrelgrenzen zit [ref2]; de samenstelling van deze precipitaten bepaalt de elektrochemische potentiaal van de korrelgrenzen en dus ook het beitsmechanisme! Dit bleek de sleutel te zijn om het probleem op te lossen: door aan de legering wat koper toe te voegen (richtlijn 1:1 ratio van zink:koper) verandert het beitsmechanisme terug naar het gewenste korrelgrens-etsgedrag en kan men dus legeringen maken met meer zink en koper door recyclage, die geen spangling vertonen, en tegelijk mechanisch interessant zijn door de verhoogde sterkte. Nu, dit is een vereenvoudigde stelling, want interacties met andere legeringselementen zijn ook niet verwaarloosbaar. Maar hoe dan ook, koper kwam als legeringselement in de kijker... En uiteraard is dit niet zo vanzelfsprekend, want koper wordt gevreesd voor corrosie.

HIGHLIGHT 2: WEERSTAND TEGEN FILIFORME CORROSIE - FFC

Vele jaren geleden, toen er van recyclage op het huidige niveau en met de huidige ambities nog lang geen sprake was, stelde men arbitrair een maximum op het kopergehalte van 0.03 wt% in een type 6000 extrusielegering om FFC te voorkomen. Dit getal was arbitrair; want op dat moment ging de discussie in hoofdzaak over primaire 6000 extrusielegeringen en die zouden qua gehalte aan koper nooit boven dat maximum komen. Op dat moment is het dan ook niet ten gronde onderzocht waarom nu net dat gehalte de bovengrens zou moeten zijn, en bovendien tot het einde der dagen van aluminium, want het geval zou zich niet stellen... Echter is nu vele jaren later de realiteit anders, namelijk als we willen het pad bewandelen van recyclage in de duurzame toekomst van aluminium, dan zullen alle elementen verhogen in gehalte, zeker als men tot 100 procent gerecycleerd wilt evolueren of, met andere woorden, geen primair aluminium meer toevoegen om bepaalde elementen te verdunnen. Dus dat gestelde 'maximum'



Figuur 2: bijschrift: Figuur 2: FFC testresultaten (Qualicoat, seaside norm) van 1 coatingbedrijf; maximale filamentlengtes in functie van de drie legeringen en voorbehandelingsvarianten.

moet aan de test onderworpen worden om te bepalen of de FFC-vrees gegrond is. Nu, waarom is koper steeds gevreesd als het op corrosie aankomt? Koper is elektrochemisch meer nobel in de galvanische series dan aluminium, en vormt in aluminium legeringsprecipitaten die (meestal en initieel) meer nobel zijn dan het omliggende aluminium. Dit betekent dat koperhoudende precipitaten de rol van lokale microscopische kathodes opnemen en door microgalvanische koppeling met het aluminium corrosie initiëren. Let dat ook andere legeringselementen dergelijk effect kunnen hebben, maar de reden dat koper hierin heel erg geïsoleerd wordt, is omdat de praktijk leert dat bijvoorbeeld de zeer gekende en veelgebruikte gewalste 2024 legering (gebruikt in de luchtvaart met 3.8-4.9 wt% koper voor hoge mechanische sterkte, dus met 100x meer koper dan waar wij over praten in de gerecycleerde 6060 legeringen) zeer gevoelig is voor corrosie. Dus koper en corrosie zijn onlosmakelijk met elkaar verbonden volgens de algemene perceptie. En deze perceptie klopt voor ondermeer de 2000 series legeringen, maar klopt deze ook voor de type 6060 gerecycleerde legeringen, rekening houdend met het voortschrijdend inzicht in deze legeringssamenstellingen en verbeterde voorbehandelingen?

Hoog tijd om dus meer duidelijkheid te scheppen en de invloed van recyclage op FFC effectief te meten op basis van de huidige gerecycleerde legeringen en kennis. Een testcampagne werd opgezet waarbij drie legeringen werden getest op FFC, standaard QUALICOAT test, seaside norm. De 3 legeringen bevatten (1) 0.01 wt% Cu en 0.01 wt% Zn (zoals in een pri-

maire legering), (2) 0.03 wt% Cu en 0.03 wt% Zn, en (3) 0.05 wt% Cu en 0.05 wt% Zn. Let dat de laatste samenstelling boven de gestelde bovengrens aan koper ligt.

Deze legeringen werden in dezelfde profielvorm uitgestuurd naar drie (anonieme) jobcoaters die gevraagd werden hun gebruikelijke procedures uit te voeren: deze bestonden uit beitsen >2g/m² (en desmutting), gevolgd door chemische conversie (titanium- en/of zirkonium-gebaseerd, volgens gebruik van het bedrijf) of pre-anodisatie, en afgewerkt met een poedercoating (~100µm). Er werden telkens drie identieke samples van de drie legeringen met de verschillende voorbehandelingsvarianten gecoat.

De resultaten van 1 van de coatingbedrijven worden verzameld in figuur 2, waarin de maximale gemeten filamentlengtes (als één van de QUALICOAT testcriteria) worden getoond voor de drie legeringen; een maximum van 4 mm wordt toegelaten in de QUALICOAT norm. De gekleurde balkjes stellen de verschillende herhalings-samples en de verschillende conversie/pre-anodisatie-varianten voor; zonder te specificeren. De resultaten van de andere bedrijven waren zeer vergelijkbaar. Samengevat: de drie legeringen slagen de test (zowel op maximale als gemiddelde filamentlengte) en vertonen vergelijkbare resultaten. Binnen eenzelfde legering, vertonen de pre-anodisatie-varianten (dit zijn voornamelijk de lege slots in de grafieken) een iets beter gedrag nog dan de chemisch geconverteerde samples, maar ook die laatste slagen allemaal op deze FFC test. De reden dat pre-anodisatie nog steeds beter is, is omdat een anodisatielaag wordt gevormd vanuit het metaal zelf en dus een

VIE DES ENTREPRISES

bijzonder sterke aanhechting heeft op het aluminium, én daarenboven door de poriestructuur een zeer goede verbinding met de bovenliggende poedercoating, die in de poriën kan binnendringen, bevordert. Mits bij filiforme corrosie de hechting tussen coating en substraat cruciaal is, komt dit tot uiting in de testresultaten.

De data vertoont een spreiding, wat zeer typisch is voor corrosie-experimenten, maar deze spreiding evenals de verschillen tussen de legeringen en de voorbehandelingsvarianten, zijn kleiner dan de verschillen tussen de drie gesolliciteerde coatingbedrijven. Voor alle duidelijkheid: ook de jobcoaters slagen alle drie in deze testcampagne, maar er zijn verschillen. Dit duidt aan dat de procedures niet dezelfde zijn bij de verschillende bedrijven en daardoor ook de resultaten op identiek dezelfde legeringen soms beter of soms slechter zijn voor één of meerdere oppervlaktebehandelingen... en dit geldt evenzeer voor de primaire legeringsvariant! Dus er is een invloed van de manier van beitsen en/of chemische conversie en/of pre-anodisatie en/of poedercoating en/of gebruikte chemicaliën, op de resultaten, die we niet

mogen ontkennen, en die los staat van de onderliggende legering.

HOE MOETEN WE NU VERDER RICHTING DE DUURZAME TOEKOMST VAN ALUMINIUM?

De laatste jaren is er veel onderzoek gericht op het verbeteren van de oppervlakte-eigenschappen, en er zijn wetenschappelijke bewijzen dat bepaalde pijnpunten geen pijnpunten meer hoeven te zijn. Zijn alle mogelijke problemen in de praktijk dan opgelost? Wel, bij de bovenstaande stelling, is de bijhorende boodschap dat elke speler in de waardeketen van het aluminium een verantwoordelijkheid draagt, die in de toekomst kan betekenen dat bepaalde processen beter/anders gecontroleerd of aangepast dienen te worden. Dit start bij de producenten van gerecycleerde legeringen, gevolgd door diegene die de chemicaliën voor de voorbehandelingen aanleveren, diegene die de voorbehandelingen en coatings aanbrengen, en uiteindelijk de ondernemingen die het

aluminium inzetten in constructies als afgeleverde producten. Als je wilt meestappen in de recyclagetoekomst, volgend op de marktverraag, dan is de boodschap duidelijk: nú moeten de spelers samenwerken om samen de uitdagingen aan te gaan en vragen te beantwoorden.

Dankwoord: Dit onderzoek is mogelijk dankzij de steun van VLAIO Agentschap Innoveren en Ondernemen, en de samenwerking met EMAX voor de gerecycleerde legeringen, en met anonieme jobcoaters voor de FFC-testcampagnes. Het experimenteel onderzoek werd uitgevoerd door Dr.ir. Alexander Lutz, SURF@VUB!

REFERENTIES:

1. Lutz, A. et al., 'Effect of the shear layer on the etching behavior of 6060 aluminium extrusion alloys', Surface and Interface Analysis (2019) DOI: 10.1002/sia.6632.
2. Lutz, A. et al., 'Effect of Zn on the grain boundary precipitates and resulting alkaline etching of recycled Al-mg-Si-Cu alloys', Journal of Alloys and Compounds 794 (2019) 434-442.



BEKIJK HET EENS ANDERS.

Protech-Oxyplast, een unieke partner in poedercoatings.

#partnersinpowder info@oxyplast.be +32 9 326 7920